

20/558727

Express Mail Label No.

Dated:

2016 11 29 NOV 2005

Docket No.: 20241/0203623-US0 (PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:

Hiroyuki Kanda et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: Not Yet Known

For: LIGHT TRANSMITTING SUBSTRATE WITH  
TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

Examiner: Not Yet Assigned

**AFFIRMATION OF PRIORITY CLAIM**

Mail Stop PCT

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2003-147265	May 26, 2003

A certified copy of the aforesaid Japanese Patent Application was received by the International Bureau July 15, 2004 during the pendency of International Application No. PCT/JP2004/007543. A copy of Form PCT/IB/304 is enclosed.

Dated: November 28, 2005

Respectfully submitted,

By Chris T. Mizumoto (53,970)

Chris T. Mizumoto

Registration No.: 42,899

DARBY & DARBY P.C.

New York, New York 10150-5257

(212) 527-7700/(212) 527-7701 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicants

**BEST AVAILABLE COPY**

PCT/JP2004/007543

26. 5. 2004

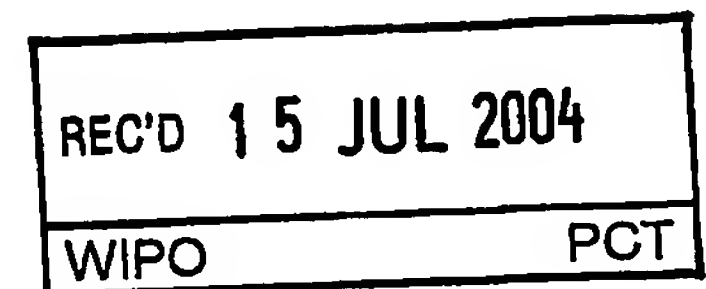
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月26日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-147265  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-147265]



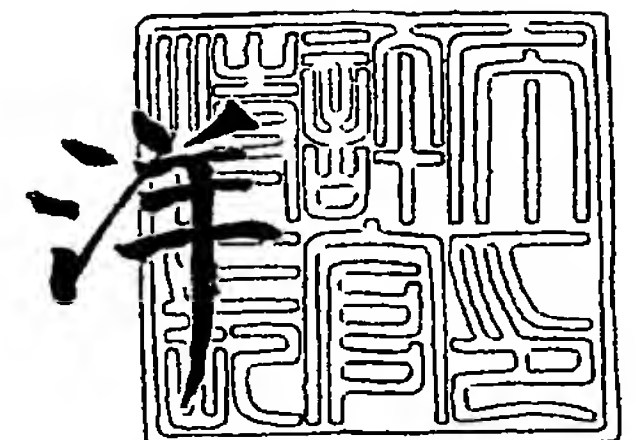
出願人 日本曹達株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3056760

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00028

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 日本曹達株式会社  
社内

    【氏名】 神田 広行

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 8 日本曹達株式会社  
千葉工場内

    【氏名】 瀬田 康弘

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 8 日本曹達株式会社  
千葉工場内

    【氏名】 大芦 竜也

【特許出願人】

    【識別番号】 000004307

    【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100113860

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 松橋 泰典

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005256

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0303064

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電膜付透光性基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透光性基板上に膜厚が 12 ～ 20 nm の連続する透明導電膜を形成してなる透明導電膜付透光性基板。

【請求項 2】 透光性基板と透明導電膜との間に無機酸化物膜を設けたことを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 3】 透明導電膜が柱状単結晶の集合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 4】 透明導電膜の最大表面粗さが 5 ～ 20 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 5】 透明導電膜の平均表面粗さが 0.5 ～ 10 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 6】 透明導電膜における 1  $\mu$ m 角領域内に存在する 5 ～ 30 nm の突起数が 80 個以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 7】 透明導電膜が錫ドープ酸化インジウムの薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 8】 錫ドープ酸化インジウムの薄膜中にスズ原子が均一に分布していることを特徴とする請求項 7 に記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 9】 透明導電膜が基板上にスプレー熱分解法またはパイルゾル法で製造された導電膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 10】 導電膜を基板上の温度が 400 ～ 750  $^{\circ}$ C の範囲で成膜することを特徴とする請求項 9 に記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 11】 波長 400 nm の光に対する透過率が 88 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

【請求項 12】 全光線透過率が 90 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は透明導電膜付透光性基板に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

液晶ディスプレイ（LCD）、液晶調光装置、LCDレンズ等の電極として高透明な透明導電膜付透光性基板が求められている。

**【0003】**

このような高透明な透明導電膜付透光性基板として、特開平7-242442号公報には、膜厚が23nmで550nmの透過率が95.1%の錫ドープ酸化インジウム（ITO）の薄膜が記載されており、特開平7-242443号公報には、膜厚が20nmで透過率が92.2%のものが記載されている。（特許文献1および特許文献2参照）

**【0004】**

**【特許文献1】** 特開平7-242442号公報 （第4頁、図1）

**【特許文献2】** 特開平7-242443号公報 （第4頁、図1）

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

しかし、上記した公報のITO膜でも現在では必ずしも十分に高透明であるとはいえない。本発明は十分に高透明である透明導電膜付透光性基板を提供することを目的とする。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

**【0007】**

すなわち、本発明は以下である。

(1) 透光性基板上に膜厚が12～2nmの連続する透明導電膜を形成してなる

透明導電膜付透光性基板。

(2) 透光性基板と透明導電膜との間に無機酸化物膜を設けたことを特徴とする

(1) に記載の透明導電膜付透光性基板。

(3) 透明導電膜が柱状単結晶の集合体であることを特徴とする (1) ~ (2)

のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(4) 透明導電膜の最大表面粗さが 5 ~ 20 nm の範囲であることを特徴とする

(1) ~ (3) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(5) 透明導電膜の平均表面粗さが 0.5 ~ 10 nm の範囲であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(6) 透明導電膜における 1  $\mu$ m 角領域内に存在する 5 ~ 30 nm の突起数が 80 個以上であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(7) 透明導電膜が錫ドープ酸化インジウムの薄膜であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(8) 錫ドープ酸化インジウムの薄膜中にスズ原子が均一に分布していることを特徴とする (7) に記載の透明導電膜付透光性基板。

(9) 透明導電膜が基板上にスプレー熱分解法またはパイルゾル法で製造された導電膜であることを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(10) 導電膜を基板上の温度が 400 ~ 750  $^{\circ}$ C の範囲で成膜することを特徴とする (9) に記載の透明導電膜付透光性基板。

(11) 波長 400 nm の光に対する透過率が 88 % 以上であることを特徴とする (1) ~ (10) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

(12) 全光線透過率が 90 % 以上であることを特徴とする (1) ~ (11) のいずれかに記載の透明導電膜付透光性基板。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

透光性基板としては、入手しやすく、光透過性やその他の物性面で優れたガラス基板、または樹脂基板が好ましい。ガラス基板は、アルカリガラスと、無アル



カリガラスとに大別できる。アルカリガラスは、安価であり、入手が容易なためコスト的メリットが大きい。アルカリ金属酸化物を 13～14% 程度含有し、これらのアルカリ金属からの汚染を防止する対策が必要であること、耐熱性に劣る等の欠点を有する。一方、無アルカリガラスは、アルカリ金属の汚染の心配がなく、ある程度の耐熱性を有するが、比較的高価である。

#### 【0009】

アルカリガラスとしては、例えば  $\text{SiO}_2$ : 72 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2 重量%、 $\text{CaO}$ : 8 重量%、 $\text{MgO}$ : 4 重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 13.5 重量% の組成のソーダ石灰ガラス等が知られており、無アルカリガラスとしては、例えば  $\text{SiO}_2$ : 49 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 15 重量%、 $\text{BaO}$ : 25 重量% の組成のホウケイ酸 (7059) ガラスや、 $\text{SiO}_2$ : 53 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 11 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 11 重量%、 $\text{CaO}$ : 2 重量%、 $\text{MgO}$ : 2 重量%、 $\text{BaO}$ : 15 重量%、 $\text{ZnO}$ : 6 重量% の組成のホウケイ酸 (AN) ガラス、 $\text{SiO}_2$ : 54 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 14 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 15 重量%、 $\text{MgO}$ : 25 重量% の組成のホウケイ酸 (NA-40) ガラス、ホウケイ酸 (BLC) ガラス、無アルカリ (OA-10) ガラス等が知られている。

これらのガラス等の基板の表面粗さとしては、平均表面粗さ  $R_a \leq 10 \text{ nm}$ 、最大表面粗さ  $R_{\text{max}} \leq 50 \text{ nm}$  が好ましく研磨してもよい。特に、アルカリガラスを用いた基板では、平均表面粗さ  $R_a \leq 10 \text{ nm}$ 、最大表面粗さ  $R_{\text{max}} \leq 50 \text{ nm}$ 、無アルカリガラスを用いた基板では、平均表面粗さ  $R_a \leq 5$ 、最大表面粗さ  $R_{\text{max}} \leq 20 \text{ nm}$  が好ましい。その下限値としては特に規制されるものではないが、通常、平均表面粗さ  $R_a \geq 0.1 \text{ nm}$ 、最大表面粗さ  $R_{\text{max}} \geq 0.5 \text{ nm}$  程度である。ガラス基板の表面粗さを上記範囲内に調整する方法としては、ダイヤモンド、酸化セリウム等を用いた鏡面研磨等すればよい。

#### 【0010】

樹脂として具体的には、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート等のポリエステル、ポリエーテルスルホン系樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル樹脂等からなるフィルム、シート、または板を例示することができる。特に、透明性および成形性の点から、ポリオレフ



イン系の透明熱硬化性樹脂からなるものが好ましく、不飽和基を2個以上有する多官能単量体を含有した組成物を重合させてなるポリオレフィン系共重合体がより好ましく用いられる。

#### 【0011】

不飽和基を2個以上有する上記の多官能単量体の具体例としては、(i) エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのジ、トリ、テトラ(メタ)アクリレート類、(ii) p-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン等の芳香族多官能単量体、(iii) (メタ)アクリル酸ビニルエステル、(メタ)アクリル酸アリルエステル等のエステル類、(iv) ブタジエン、ヘキサジエン、ペンタジエン等のジエン類、(v) ジクロロフォスファゼンを原料として重合多官能基を導入したフォスファゼン骨格を有する単量体、(vi) トリアリルイソシアヌレート等の異原子環状骨格を有する多官能単量体等が挙げられる。

#### 【0012】

上記の透明熱硬化性樹脂は、耐光性、耐酸化劣化性および帯電防止性の各観点から、各種紫外線吸収剤、酸化防止剤および帯電防止剤を含有したものであることが好ましい。透明熱硬化性樹脂が上記のポリオレフィン系共重合体である場合、当該ポリオレフィン系共重合体は、紫外線吸収性あるいは酸化防止性を有する単量体を使用したものであることが好ましい。このような単量体の好ましい例としては、不飽和二重結合を有するベンゾフェノン系紫外線吸収剤、不飽和二重結合を有するフェニルベンゾエート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミノ基を置換基として有する(メタ)アクリル酸単量体等が挙げられる。これらの単量体は、目的とするポリオレフィン系共重合体を得るために使用する単量体の全量に対して0.5~20wt%の範囲で使用されていることが好ましい。

## 【0013】

用いる樹脂基板の表面状態は、表面粗さの二乗平均値が300オングストローム以下で、かつ、当該平坦面上における500 $\mu$ m角の領域内に存在する600オングストローム以上の突起の数が20個以下の面であることが好ましい。なお、上記の平坦面について本発明でいう「表面粗さの二乗平均値」とは、表面の凹凸についてその高さの平均値からのずれの二乗平均値であり、表面の凹凸の大きさの程度を意味する。また、本発明でいう「平坦面上における500 $\mu$ m角の領域内に存在する600オングストローム以上の突起の数」とは、前記の平坦面上に任意に10箇所設定した500 $\mu$ m角の領域の各々に存在する高さ600オングストローム以上の突起の数の平均値を意味する。各領域内の突起の高さおよびその数は、電子顕微鏡、原子間力顕微鏡等を用いて求めることができる。

上述した平坦面を有すものであればいかなる重合方法および成形方法によって得られたものであってもよい。また、その厚みは目的とする有機EL素子の用途等に応じて適宜選択可能であるが、当該透明熱硬化性樹脂基板が上述したポリオレフィン系共重合体からなる場合には、その厚みは、機械的特性を考慮して0.1～1.5mmであることが好ましく、0.1～1.0mmであることがより好ましい。

## 【0014】

上述した基板面上には、必要に応じて、後述する有機発光材料を含有する有機単層部または有機多層部に酸素、水分、またはアルカリ成分等が侵入するのを防止するために、要すればガスバリア性を付与した無機酸化物膜を形成することができる。無機酸化物膜として具体的には、ケイ素酸化物(SiO<sub>x</sub>)、アルミニウム酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)、チタン酸化物(TiO<sub>x</sub>)、ジルコニウム酸化物(ZrO<sub>x</sub>)、イットリウム酸化物(Y<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)、イッテルビウム酸化物(Yb<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)、マグネシウム酸化物(MgO<sub>x</sub>)、タンタル酸化物(Ta<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)、セリウム酸化物(CeO<sub>x</sub>)またはハフニウム酸化物(HfO<sub>x</sub>)、有機ポリシラン化合物から形成されるポリシラン膜、MgF<sub>2</sub>膜、CaF<sub>2</sub>膜、SiO<sub>x</sub>とTiO<sub>x</sub>の複合酸化物等からなる膜を例示することができる。

## 【0015】

無機酸化物膜の膜厚は材質によって適宜変更可能であるが、概ね  $2 \sim 20 \text{ nm}$  の範囲内である。膜厚があまりに薄いと、所望のガスバリア性を基板に付与することができない。一方、膜厚があまりに厚いと光透過性が低下する。無機酸化物膜の膜厚は、 $7 \sim 12 \text{ nm}$  とすることが好ましい。

#### 【0016】

無機酸化物膜の表面の平坦性は、当該無機酸化物膜の下地である前述した基板における平坦面の平坦性と同程度に高いことが望ましい。このような平坦性を有する無機酸化物膜は、直流方式、マグネトロン方式、高周波放電方式等のスパッタリング法や、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、ディップ法、スプレー熱分解法、パイロゾル法等の方法によって形成することができる。いずれの方法によって無機酸化物膜を形成する場合でも、成膜時の基板温度は、前述した基板が実質的に熱変形を起こさない温度とすることが好ましい。

#### 【0017】

透明導電膜としては、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム (IZO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛、FTO、ATO、ZnO、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 等の膜が挙げられ、好ましくはITO膜である。透明導電膜は、光透過率を高める場合薄ければ薄いほどよいが島状構造とならない連続膜である必要があるので、膜厚は  $12 \sim 2 \text{ nm}$ 、好ましくは  $12 \sim 6 \text{ nm}$ 、光透過率を高めるためには  $10 \sim 6 \text{ nm}$  が好ましい。光透過率は、波長  $400 \text{ nm}$  の光に対する透過率が  $88\%$  以上、好ましくは  $90\%$  以上、全光線透過率が  $90\%$  以上、好ましくは  $92\%$  以上、さらに好ましくは  $93\%$  以上である。

#### 【0018】

透明導電膜としてITOを用いた場合、通常  $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{SnO}_2$  とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。 $\text{InO}_X \cdot \text{SnO}_Y$  とすると、 $X$  は  $1.0 \sim 2.0$ 、 $Y$  は  $1.6 \sim 2.4$  の範囲が好ましい。 $\text{In}_2\text{O}_3$  に対し  $\text{SnO}_2$  の混合比は、 $0.05 \sim 40$  重量%の範囲が好ましく、さらに、 $1 \sim 20$  重量%、さらには  $5 \sim 12$  重量%の範囲が好ましい。 $\text{SnO}_2$  の比率が高いと熱的安定性が増す。

#### 【0019】

透明導電膜は、パイロゾル法でITO膜を成膜した場合には、スズ原子が、基板から膜表面に向かって膜中に均一に分布するのでこの場合は得られた膜を均一なものにするために研磨しなくてもよい。この場合、均一とは、インジウム・スズ原子比が、深さ方向に傾斜せず、各深さにおけるインジウム・スズ原子比が10%以内の誤差範囲に納まっている状態を表す。

#### 【0020】

透明導電膜の製造方法としては、基板上に薄膜を成膜する方法であれば特に制限されず、具体的には、スパッター法、電子ビーム法、イオンプレーティング法、スクリーン印刷法又は化学的気相成長法(CVD法)、スプレー熱分解法、パイロゾル法等を例示することができるが、特にスプレー熱分解法、パイロゾル法を好ましく例示することができる。

#### 【0021】

より具体的には、スパッター法によれば、金属(例えばインジウム、亜鉛等)及びドーパされる金属(例えばスズ、フッ素、フッ素化合物、アルミニウム等)の混合物及び酸素ガス、或いは金属酸化物(例えば酸化インジウム、酸化亜鉛等)を焼結させたもの等をターゲットとして用い、電子ビーム法やイオンプレーティング法によれば、金属(例えばインジウム、亜鉛等)及びドーパされる金属(例えばスズ、フッ素、フッ素化合物、アルミニウム等)の混合物及び酸素ガス、または金属酸化物(例えば酸化インジウム、酸化亜鉛等)を焼結させたもの等を蒸発物質として用いることにより、前記透明導電膜を成膜することができる。

#### 【0022】

スパッタ法を用いてITOからなる導電膜を形成する場合、好ましくはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にSnO<sub>2</sub>をドーパしたターゲットを用いたDCスパッタ、あるいはRFスパッタ法により形成することが好ましい。

#### 【0023】

スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。また、これらのガスに、O<sub>2</sub>を20%以下含有していてもよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1～20Pa程度でよい。



## 【0024】

成膜時の基板温度としては、好ましくは150～500℃、特に200～400℃の範囲が好ましい。

## 【0025】

ITO等の導電膜成膜後に所望により加熱処理を行うことができる。加熱処理の温度としては、好ましくは100～550℃、より好ましくは150～300℃の範囲が好ましく、その処理時間は、好ましくは0.1～3時間、より好ましくは0.3～1時間が好ましい。処理雰囲気としては、大気、窒素、酸素、水素添加窒素雰囲気、有機溶媒添加大気もしくは窒素雰囲気等が好ましい。

## 【0026】

CVD法、スプレー熱分解法、パイロゾル法等に用いるインジウム化合物としては、熱分解して酸化インジウムになる物質が好ましく、具体的には、インジウムトリスアセチルアセトナート ( $\text{In}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ )、インジウムトリスベンゾイルメタネート ( $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3)_3$ )、三塩化インジウム ( $\text{InCl}_3$ )、硝酸インジウム ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ )、インジウムトリイソプロポキシド ( $\text{In}(\text{OPr-}i)_3$ ) 等を例示することができ好ましくはインジウムトリスアセチルアセトナートである。

## 【0027】

また、スズ化合物としては、熱分解して酸化第2スズになるものを好ましく用いることができ、具体的には、塩化第2スズ、ジメチルスズジクロライド、ジブチルスズジクロライド、テトラブチルスズ、スタニアスオクトエート ( $\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$ )、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズビスアセチルアセトナート等を挙げることができる。

## 【0028】

なお、前記インジウム化合物及びスズ化合物に加えて、第3成分として、Mg、Ca、Sr、Ba等の周期律表第2族元素、Sc、Y等の第3族元素、La、Ce、Nd、Sm、Gd等のランタノイド、Ti、Zr、Hf等の第4族元素、V、Nb、Ta等の第5族元素、Cr、Mo、W等の第6族元素、Mn等の第7族元素、Co等の第9族元素、Ni、Pd、Pt等の第10族元素、Cu、Ag

等の第11族元素、Zn、Cd等の第12族元素、B、Al、Ga等の第13族元素、Si、Ge、Pb等の第14族元素、P、As、Sb等の第15族元素、Se、Te等の第16族元素等の単体若しくはこれらの化合物を添加してITO膜を形成することも好ましい。

#### 【0029】

これらの元素の添加割合は、インジウムに対して、0.05～20原子%程度が好ましく、添加元素によって添加割合は異なり、目的とする抵抗値にあった元素及び添加量を適宜選定することができる。

#### 【0030】

パイロゾル法またはスプレー熱分解法によりガラス基板上にITO膜を成膜する方法としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルブチルケトン、アセチルアセトン等ケトン類等の有機溶媒に上位例示したインジウム化合物及びスズ化合物を溶解させて混合溶液とした後、該混合溶液をキャリアガス中に微粒子化して分散させ、予め400～750℃、好ましくは400～550℃に加熱したガラス基板と常圧下接触させる方法により製造することができる。該混合溶液の微粒子化は、超音波霧化法、スプレー法等によって行うことができ、均一な粒径の微粒子を安定して発生させることができる超音波霧化法が好ましい。キャリアガスとしては、酸化性ガス、通常、空気が使用される。

#### 【0031】

上記パイロゾル法を用いた場合、該混合溶液の微粒子と加熱されたガラス基板との接触により、ガラス基板上にITO膜組成を有する結晶核が生成し、その核が成長するにつれて隣接する核と接触し、その接触核は相互に拘束されるため成長は基板面に対して垂直方向が主流となり、その結果配向した柱状単結晶の複合体であるITO膜が得られやすくなる。また、スズ原子が、基板から膜表面に向かって膜中に均一に分布している。この場合、均一とは、インジウム・スズ原子比が、深さ方向に傾斜せず、各深さにおけるインジウム・スズ原子比が10%以内の誤差範囲に納まっている状態を表す。

#### 【0032】

以上のように基板上に成膜された導電膜に対して、必要に応じてさらに、UV



オゾン照射、あるいは、酸素イオン、窒素イオン、アルゴンイオン等のイオンの照射を行ってもよい。UVオゾン照射の条件は、例えば、光源の主波長2537オングストローム、1849オングストローム、照射槽内の酸素ガス導入量10リットル/分、基板温度10～30℃、照射時間10分～5時間である。また、イオン照射の条件は、例えば、照射槽内圧 $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$ Pa、照射ドライブ電圧10～1000V、照射時間10秒～1時間である。また、上述したUVオゾン照射およびイオン照射は、所望の表面凹凸を有する導電膜に対して行ってもよい。UVオゾン照射やイオン照射を行った場合には、基板を損傷させることなく、導電膜表面の清浄化を図ることができる。

### 【0033】

透明導電膜は結晶質導電膜であるのが好ましい。その膜構造は特に制限されるものではなく、塊状結晶が積層した構造であってもよいが、中でも柱状単結晶の集合体であるのが好ましい。透明導電膜は、グレインサイズは、20～100nmの範囲であるのが好ましい。結晶子の形状は、特に限定されるものではないが、球形または回転楕円形が好ましく、突起、角が少ない方が好ましい。なお、結晶子の形状及び大きさの評価は、透過型顕微鏡（TEM）を用いて表面を観察することで行うことができる。また、本発明の透明導電膜は、最大表面粗さ $R_{max}$ が、5～20nmの範囲、平均表面粗さ $R_a$ が1～10nmの範囲、透明導電膜における1 $\mu$ m角領域内に存在する5～30nmの突起数が80個以上、なるべく100個以上であるのが好ましい。

### 【0034】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

### 【0035】

#### 【実施例】

#### 実施例1

パイロゾル法によりガラス基板にITO膜を作成した。即ち、SiO<sub>2</sub>膜（膜厚10nm）をプレコートしたホウケイ酸（BLC）ガラス研磨基板（260×220×0.4mm）を500℃に加熱したコンベアー炉の中にベルトコンベア

ーで投入し、原子比で12%のスズ原子を含む、塩化第2スズーインジウムアセチルアセトンのアセチルアセトン溶液を霧滴状にして空気をキャリアガスとしてコンベアー炉の中に吹き込み、ガラス基板の表面に接触させて熱分解させることにより膜厚12nmのITO膜を形成させた。得られたITO膜の表面抵抗値は $1.7\text{ K}\Omega/\square$ であった。また原子間力顕微鏡 (AFM) で膜表面を観察したところ、平均表面粗さ $R_a$ は0.7nm、最大表面粗さ $R_{max}$ は12nmであった。得られたITOガラスの分光特性の透過率を図1に、反射率を図2に示す。

### 【0036】

#### 実施例2

ベルトコンベアー速度および薬剤霧化量を調整する以外は実施例1と同様にして、膜厚が10nmのITO膜を形成させた。得られたITOガラスの分析結果を表1に、分光特性の透過率を図1に、反射率を図2に示す。

### 【0037】

#### 実施例3

パイロゾル法によりガラス基板にITO膜を作成した。即ち、 $\text{SiO}_2$ 膜 (膜厚10nm) をプレコートしたホウケイ酸 (BLC) ガラス研磨基板 ( $260 \times 220 \times 0.4\text{ mm}$ ) を $500^\circ\text{C}$ に加熱したコンベアー炉の中にベルトコンベアーで投入し、原子比で12%のスズ原子を含む、塩化第2スズーインジウムアセチルアセトンのアセチルアセトン溶液を霧滴状にして空気をキャリアガスとしてコンベアー炉の中に吹き込み、ガラス基板の表面に接触させて熱分解させることにより膜厚8nmのITO膜を形成させた。AFMで膜表面を観察したところ、平均表面粗さ $R_a$ は0.8nm、最大表面粗さ $R_{max}$ は13nmであった。得られたITOガラスの分光特性の透過率を図1に、反射率を図2に示す。

### 【0038】

#### 実施例4

ベルトコンベアー速度および薬剤霧化量を調整する以外は実施例3と同様にして、膜厚が6nmのITO膜を形成させた。

得られたITOガラスの分析結果を表1に、分光特性の透過率を図1に、反射率を図2に、AFMで得られた表面写真を図3に示す。

【0039】

【表1】

実施例	ITO膜厚 (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)	透過率		全光線 透過率	抵抗値 (K $\Omega$ /□)	導通の 有無
				(400nm)	(550nm)			
1	12	0.7	12	90	92	93	1.7	有
2	10	0.9	14	90	92	93	4.8	有
3	8	0.8	13	91	92	93		有
4	6	0.6	9	92	93	93		有

実施例1～4で得られたITOガラスは洗浄してもITO膜が剥離せずアルカリ剥離にも浸食されなかった。

【0040】

#### 実施例5

薬剤を原子比で5%のスズ原子を含む、塩化第2スズーインジウムアセチルアセトンのアセチルアセトン溶液にし、ベルトコンベアー速度および薬剤霧化量を調整する以外は実施例1と同様にして、膜厚が10nmのITO膜を形成させた。

得られたITOガラスの全光線透過率は93%であった。膜中の金属原子の組成をESCAを用いて測定したところ、表面から基板方向の深さにスズ原子が一定比率（10%以内の誤差範囲）で存在していた。測定結果を図4に示す。

【0041】

#### 実施例6

ベルトコンベアー速度および薬剤霧化量を調整する以外は実施例5と同様にして、膜厚が8nmのITO膜を形成させた。得られたITOガラスの全光線透過率は93%であった。膜中の金属原子の組成をESCAを用いて測定したところ、表面から基板方向の深さにスズ原子が一定比率（10%以内の誤差範囲）で存在していた。測定結果を図4に示す。

【0042】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の透明導電膜付透光性基板は高透明なのでデバイスの省光量・省エネ化ができ、液晶ディスプレイ（LCD）、液晶調光装置、LCDレンズ等の電極として好適であり産業上の利用価値は高い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1～4 で作成した ITO ガラスの分光特性（透過率）を示す。

【図 2】

実施例 1～4 で作成した ITO ガラスの分光特性（反射率）を示す。

【図 3】

実施例 3 で作成した ITO ガラスの原子間力顕微鏡で得られた表面写真を示す。

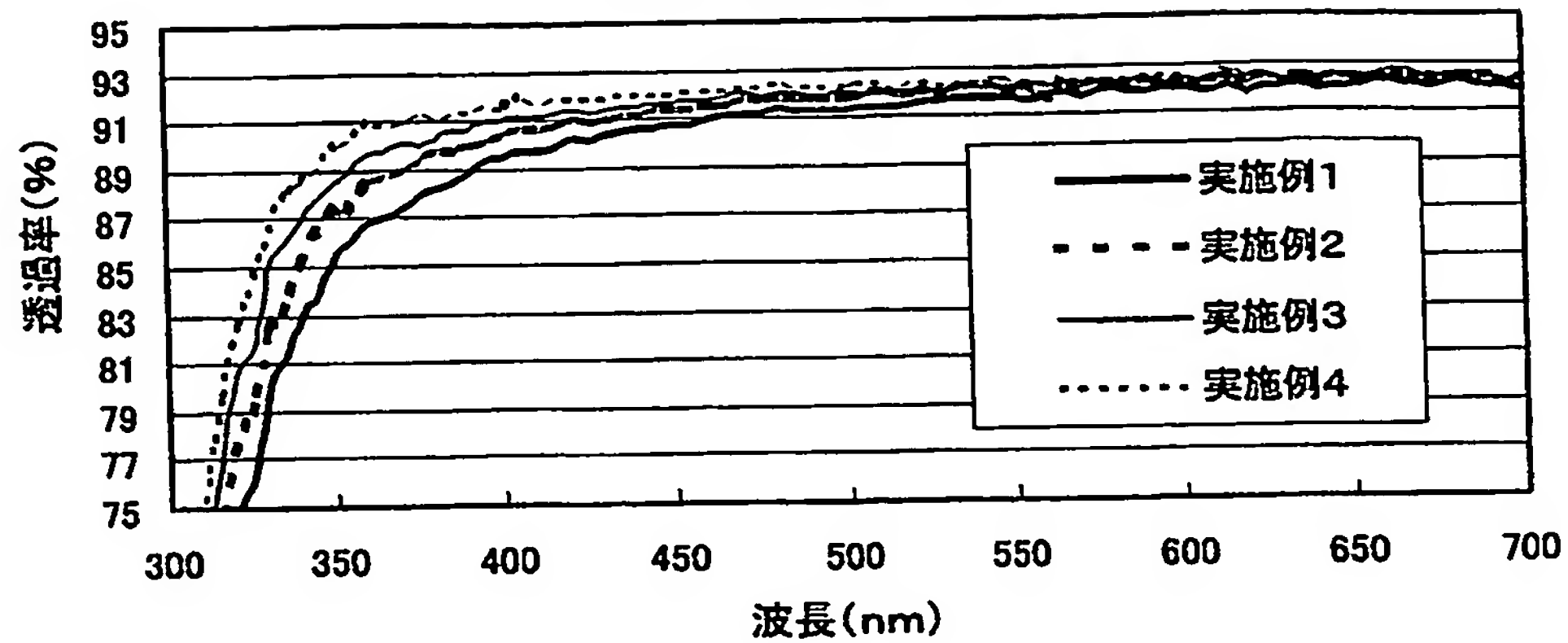
【図 4】

実施例 5～6 で作成した ITO ガラスの ESCA による ITO 膜の深さ方向でのインジウムとスズの含有量の測定結果を示す。

【書類名】 図面

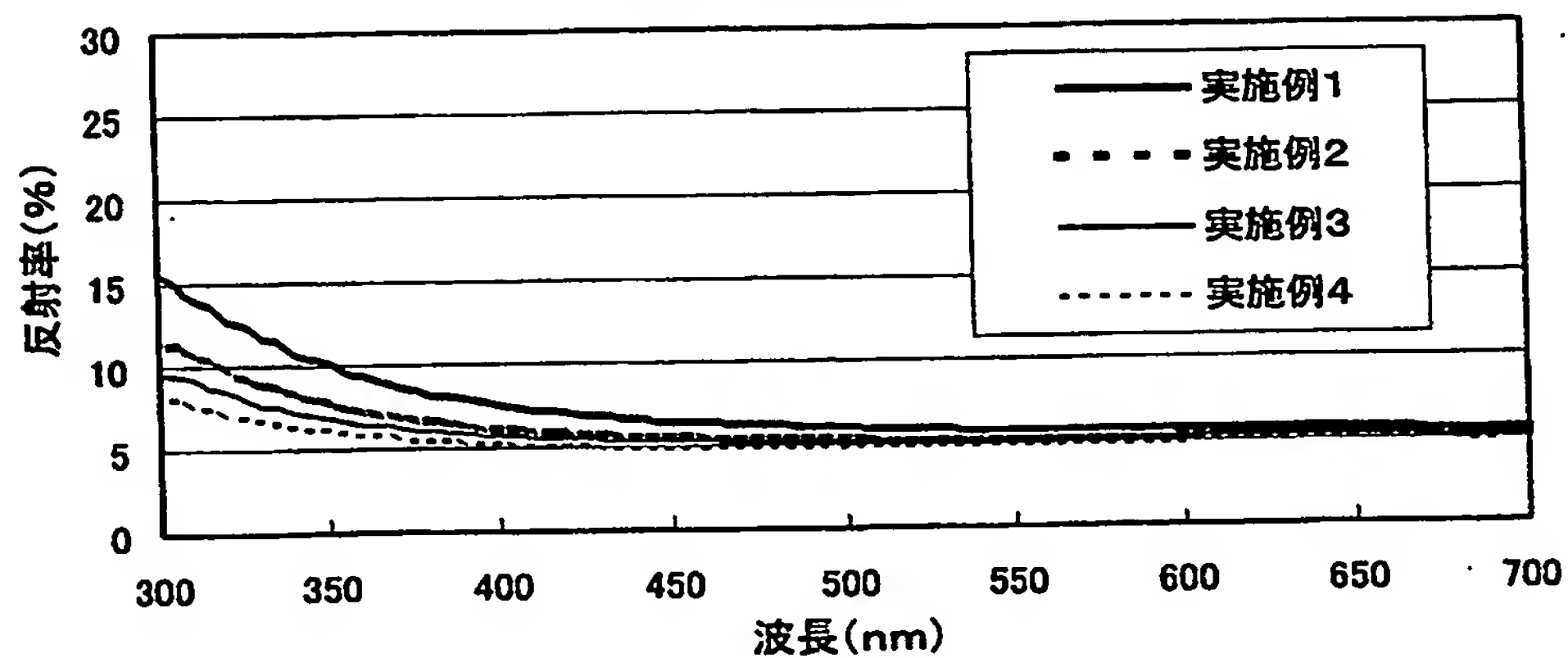
【図 1】

図1 分光透過率



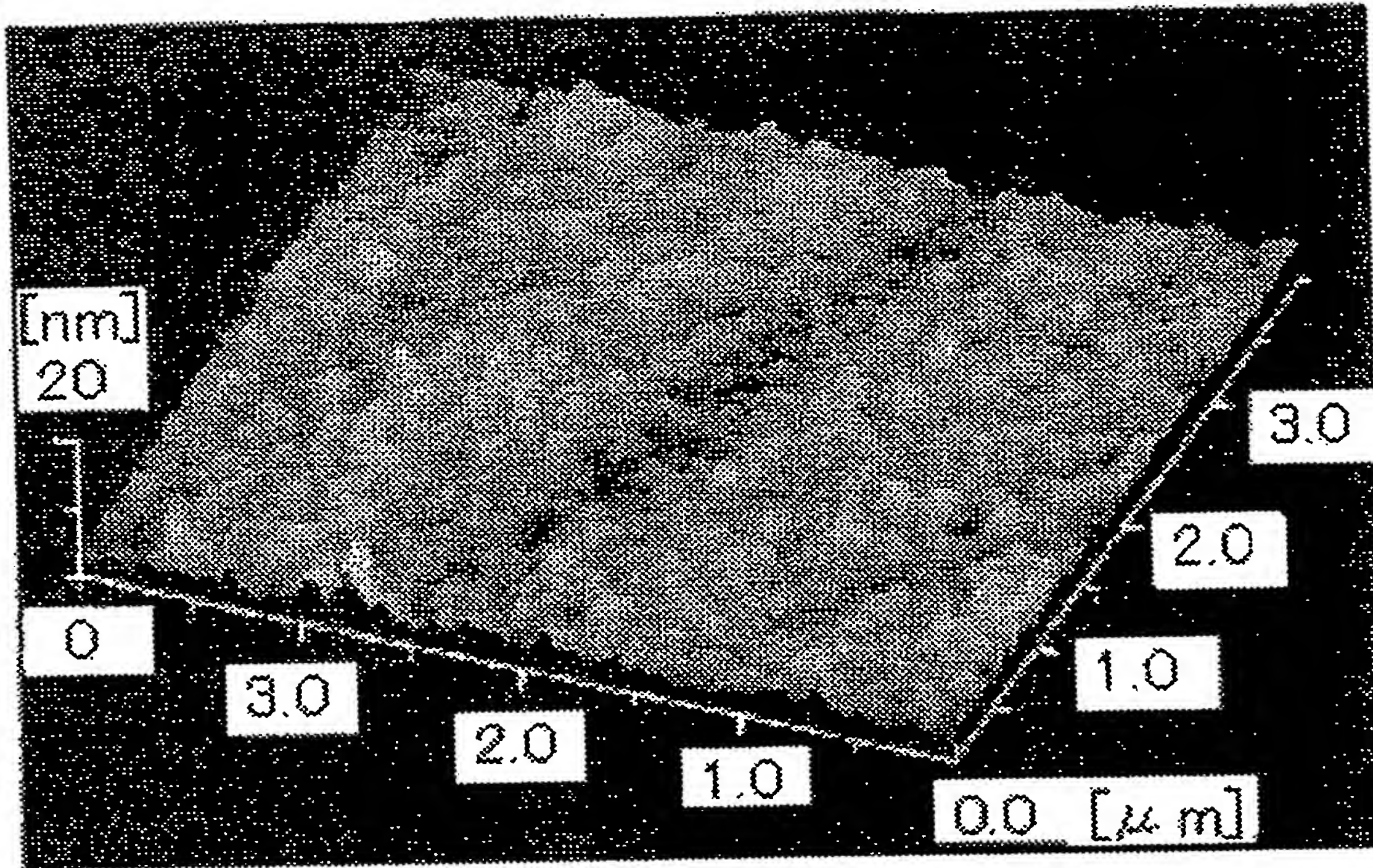
【図 2】

図2 分光反射率

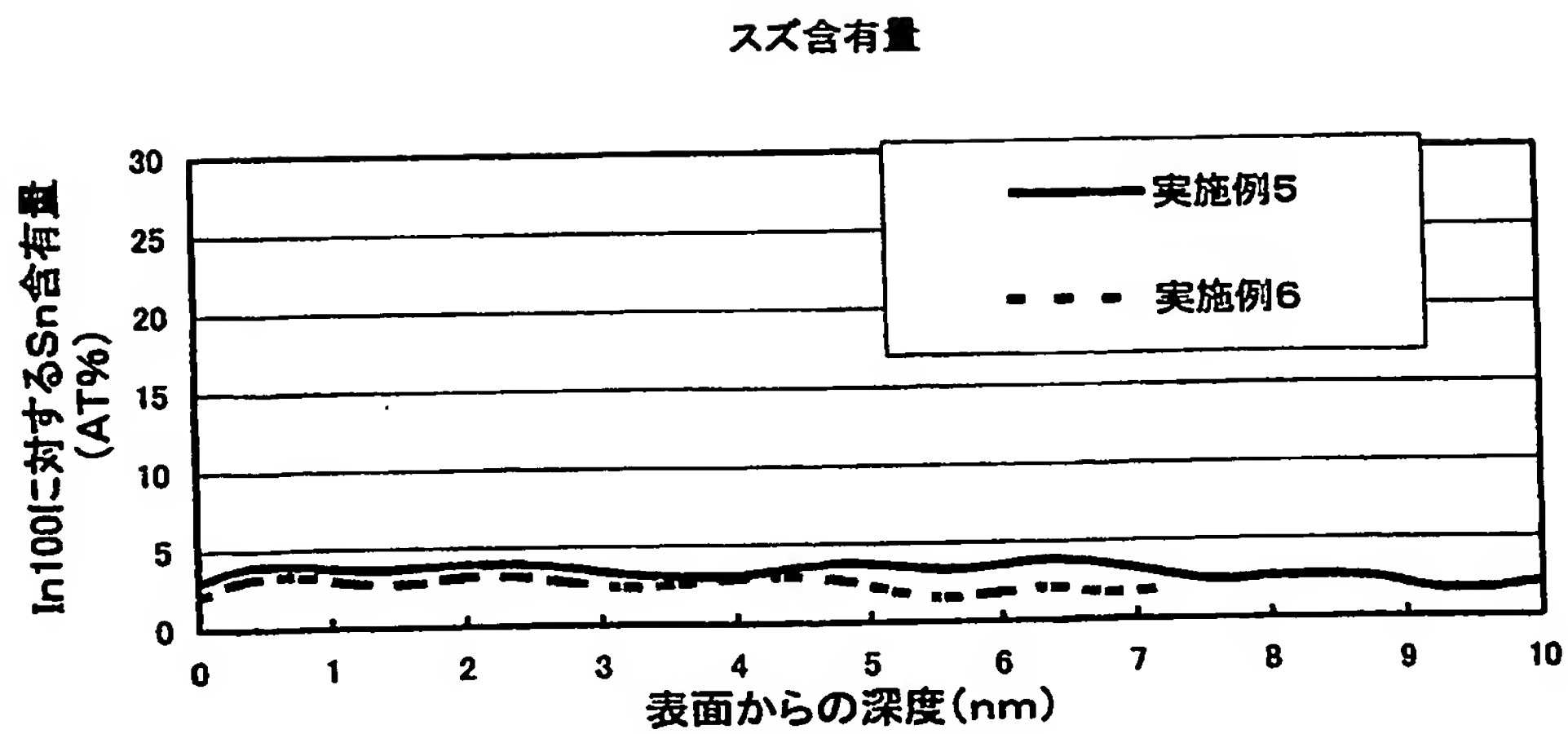




【図 3】



【図 4】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は十分に高透明である透明導電膜付透光性基板を提供することを目的とする。

【解決手段】

透光性基板上に膜厚が 1 2 ～ 2 n m の連続する透明導電膜を形成してなる透明導電膜付透光性基板であり、透光性基板と透明導電膜との間に無機酸化物膜を設けてもよく、透明導電膜が柱状単結晶の集合体であり、透明導電膜の最大表面粗さが 5 ～ 2 0 n m の範囲であり、透明導電膜の平均表面粗さが 0 . 5 ～ 1 0 n m の範囲であり、透明導電膜における 1  $\mu$  m 角領域内に存在する 5 ～ 3 0 n m の突起数が 8 0 個以上であるのが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-147265
受付番号	50300865609
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年 5月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 5月26日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 4 7 2 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 3 0 7 ]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

日本曹達株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**